 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Spectra negativer Elektroden und lange gebrauchter Geissler'scher Röhren.

Von Prof. Dr. **Edm. Reitlinger** und Prof. **Moriz Kuhn.**

In der Zwischenzeit von Brewster's und Miller's Arbeiten bis zu den epochemachenden von Bunsen und Kirchhoff vollzog sich der Fortschritt der Spectralanalyse vorzüglich auf elektrischem Gebiete. Man lernte die Metallinien von jenen trennen, die von den Bestandtheilen der Luft herrühren, und Dove lenkte bereits 1858 die Aufmerksamkeit auf die verschiedenen Spectra an einer positiven und an einer negativen Elektrode [1]); er hob die unmeßbar rasche Umwandlung des einen Spectrums in das andere bei der Commutation und die eventuellen Aufschlüsse, die man auf diesem Wege über die Beschaffenheit des Nordlichtes bekommen könne, hervor. Gleichfalls 1858 begann Plücker seine berühmten Arbeiten über die Spectra in Geissler'schen Röhren. Im selben Jahre verglich auch van der Willigen das Luftspectrum an der positiven und negativen Elektrode und constatirte die dem Letzteren eigenthümlichen drei Maxima [2]). Die chemischen und astronomischen Triumphe der Spectralanalyse nahmen in den nächsten Jahren nach Bunsen's und Kirchhoff's Auftreten, alle Thätigkeit in Anspruch und so blieben Dove's und van der Willigen's Beobachtungen bis vor Kurzem ohne Fortsetzung und eingehendere Bearbeitung. Aber an die mit verdünnten Gasen gefüllten Röhren knüpfte sich die räthselhafteste Entdeckung, welche die Spectralanalyse seit Bunsen und Kirchhoff bereicherte, die mehrfacher Spectra eines und desselben Stoffes, welche von Plücker und Hittorf gemacht [3]), durch Wüllner bestätigt und aus-

---

[1]) Pogg. Ann. 1858, Bd. CIV, S. 184—188.

[2]) Pogg. Ann. 1859, Bd. CVI, S. 626 uff.

[3]) Philos. Trans. 1865, Bd. 155, S. 1 uff.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gedehnt wurde [1]). Sie wurde vor wenigen Monaten von Dubrunfaut bestritten [2]), indem er das zweite Wasserstoffspectrum Wüllner's durch Stickstoffreste im Gase erklären wollte. Wüllner hat aber seine Entdeckung dieser Erklärung gegenüber aufrecht erhalten [3]), und daß er dies zu thun berechtigt war, hat unsere, im Folgenden mitgetheilte Untersuchung vollständig bestätigt. Dennoch müssen in Plücker's und Wüllner's Entdeckung die thatsächlichen Erscheinungen von der theoretischen Auslegung unterschieden werden, und wir werden auf die wichtige Frage nach der Mehrheit der Spectra eines Stoffes als solchen am Schlusse der vorliegenden Arbeit nochmals zurückkommen. 1865 veröffentlichte Waltenhofen eine interessante Arbeit über die Reihenfolge, in welcher Spectrallinien bei fortgesetzter Verdünnung verschwinden [4]). Bereits im Jahre 1858 hat Plücker auch das eigenthümliche magnetische Verhalten des Lichtes am negativen Pole entdeckt [5]). Da dessen Erklärung jedoch bis heute nicht von jeder Schwierigkeit befreit ist, so mußte sich hiedurch das Interesse an der spectralanalytischen Verschiedenheit zwischen dem Lichte im positiven Theile des elektrischen Funkens und dem Lichte an der negativen Elektrode steigern.

Indem wir im October vorigen Jahres beschlossen, die Studien Dove's und van der Willigen's aufzunehmen, waren wir von drei Gedanken vorzüglich geleitet: 1. hofften wir über das magnetische Licht Aufschlüsse zu erlangen; 2. mußte es uns nach den älteren Angaben möglich scheinen, spectralanalytische Kennzeichen für negativ-elektrische Zustände zu bekommen und dadurch negative Elektricität vielleicht in großen irdischen und himmlischen Erscheinungen entdecken zu können; 3. durften wir erwarten, vielleicht zwischen den mehrfachen Spectris eines Stoffes im engen Theil und den mehrfachen Spectris je nach der Elektrode einen Zusammenhang zu entdecken.

---

[1]) Festschrift der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zur 50jährigen Jubelfeier der Universität Bonn. Bonn bei A. Markus 1868. S. 7. Pogg. Ann. 1868, Bd. CXXXV, S. 496 uff. 1869, Bd. CXXXVII, S. 337 uff.

[2]) Compt. rend. T. 69, p. 1245. T. 70, p. 448.

[3]) Compt. rend. T. 70, p. 125.

[4]) Sitzb. d. k. Akad. d. W. math.-naturw. Cl. LI. Bd. II. Abth. 1865, S. 535 uff.

[5]) Pogg. Ann. 1858, Bd. CIII, S. 88 uff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Sicher aber mußten wir neue Thatsachen auffinden, wenn wir den Unterschied des Lichtes an den beiden Elektroden nicht blos bei Luft, sondern bei den einzelnen Gasen aufsuchten. Wir durften voraussetzen, daß Sticktoff und atmosphärische Luft übereinstimmen würden, und daß Wasserstoffgas, Sauerstoffgas etc. Neues geben würden. In der That verschafften wir uns drei Geissler'sche Röhren, eine Stickstoffröhre, eine Wasserstoffröhre, und eine Sauerstoffröhre, bezeichnet entsprechend mit *N*, *H* und *O*, und wir fanden am negativen Pole von *N* die van der Willigen'schen drei Maxima, am negativen Pol von *H* ein grüngelbes Maximum, am negativen Pol von *O* sechs Maxima: ein rothes, ein gelbgrünes, ein grünes, ein grünblaues, ein blaues und ein violettes. Diese drei Spectra beobachteten wir bereits November, aber wir wollten von den sämmtlichen Spectris dieser Röhren sorgfältige Zeichnungen anfertigen und diese mit einer gleichzeitigen Zeichnung des Sonnenspectrums combiniren, um unsere Resultate durch Beziehung auf die nächstliegenden Fraunhofer'schen Linien sowohl selbst mit Beobachtungen der *Aurora borealis*, des Zodiacallichtes, der Protuberanzen und anderer kosmischen Lichterscheinungen vergleichen zu können, als auch für spätere Beobachter unsere Wahrnehmungen verwendbarer zu machen.

Diese Beobachtungen machten wir mit einem gewöhnlichen Spectralapparate, der ein Steinheil'sches Flintglasprisma besitzt. Um sowohl den Beobachtungen als auch den Zeichnungen ein größtmögliches Maß von Genauigkeit zu geben, wandten wir uns an Herrn Professor Hlasiwetz, und derselbe stellte uns mit größter Liberalität den in seinem Besitze befindlichen, vom Professor, nunmehrigen Hofrath, Ritter von Schrötter und Herrn Starke sehr zweckmäßig construirten, mit drei Prismen versehenen großen Spectralapparat zu Gebote. Sollten die Zeichnungen [1]) die nöthigen Details, einen genügend großen Maßstab und die erforderliche Genauigkeit besitzen, so konnten sie nur in einem längeren Zeitraume vollendet werden. Inzwischen erschien in den Comptes rendus der Pariser Akademie vom 10. Jänner eine Mittheilung Secchi's, worin er nebst Anderem, was sich direct auf die Sonne bezieht, auch er-

[1]) Dieselben fertigt Prof. Kuhn an.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wähnt, daß er mehrfache Spectra desselben Stoffes je nach dem engen oder weiten Theile der Geissler'schen Röhren wahrnimmt [1]). Er schreibt diese verschiedenen Spectra demselben Stoffe bei verschiedener Temperatur zu. Insbesondere glaubt er, der Erste zu sein, der im engen und weiten Theile einer Geissler'schen Röhre verschiedene Spectra sieht. Aber eine Arbeit über die Schichtung des elektrischen Lichtes, die einer von uns am 3. Jänner 1860 veröffentlichte, knüpfte bereits an eine solche Beobachtung des Hofrathes von Ettingshausen an [2]).

Durch langen Gebrauch erlitten zwei unserer Stickstoffröhren und eine Wasserstoffröhre Modificationen, auf welche wir später zurückkommen. Neben den Beobachtungen am großen Apparate stellten wir am kleinen Apparate Vergleichungen mittelst des sogenannten „Vergleichsprisma's" an. Wir verglichen die drei Spectra am negativen Pole mit den von Plücker zunächst berücksichtigten Spectris der capillaren Theile der drei Röhren, sowie auch mit dem Spectrum des Quecksilbers. In letzterer Beziehung sei erwähnt, daß wir eine möglichst vollständige Vergleichung mit allen Metallspectris beabsichtigen. Das Resultat unserer bisherigen Vergleichungen ist folgendes: von den drei Maximis am negativen Pole der Stickstoffröhre stimmt das am wenigsten brechbare (gelbgrüne) mit der hellsten Sauerstofflinie d. h. mit der hellsten Linie im engen Theile der Sauerstoffröhre. Das zweite Maximum stimmt mit gar keiner Linie eines engen Theils; das dritte Maximum stimmt mit einem schwachen Bande im engen Theile der Stickstoffröhre, wobei wir vorläufig nur von unmodificirten Röhren sprechen. Das Maximum am negativen Pole des Wasserstoffs stimmt mit keiner Linie im engen Theile einer unmodificirten Röhre. Von den fünf Maximis am negativen Pole der Sauerstoffröhre stimmt das gelbgrüne Maximum mit einer Linie im engen Theile der Sauerstoffröhre, das blaugrüne Maximum mit einer Linie im engen Theile der Stickstoff-

---

[1]) Compt. rend. T. 70. p. 82.

[2]) Sitzb. d. k. Akad. d. W. math.-naturw. Cl. XLIII. Bd. 1861. S. 15 uff. — S. 16 sagt der Verfasser der Arbeit: „Ich hielt es daher für interessant, zu untersuchen ob die obenerwähnte Verschiedenheit der Spectra in den verschieden weiten Theilen der Geissler'schen Röhren von einer Verschiedenheit des Spectrums einer und derselben Substanz je nach der Weite der Röhre oder von einer Anordnung verschiedener Stoffe herrührt."

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

röhre, das violette Maximum mit der violetten Quecksilberlinie, das grüne und das blaue Maximum jedoch stimmt mit keiner Linie im engen Theile der drei unmodificirten Röhren. Von den Übereinstimmungen schwächerer Linien behalten wir uns vor, bei späterer Gelegenheit vollständigere Mittheilung zu machen. Auch müssen wir beifügen, daß die Vergleichungen nur jene Genauigkeit besitzen, die der kleine Apparat gestattet. Wir haben ferner die drei negativen Spectra untereinander verglichen und gefunden, daß gar keine Maxima miteinander übereinstimmen, doch findet sich das violette Maximum am negativen Pole des Sauerstoffs als deutliche Linie auch am negativen Pole des Stickstoffs. Da beide Röhren von Geissler mittelst der Quecksilberluftpumpe hergestellt sind, so kann das Auftreten der violetten Quecksilberlinie in beiden Fällen keine Verwunderung erregen. Unter Berücksichtigung des Quecksilberspectrums, von dem noch eine oder die andere Linie außer der erwähnten mit schwachen Linien in den Röhren stimmt, ergibt sich jedenfalls aus den vorliegenden Beobachtungen bereits das wichtige Resultat, daß man abgesehen von Quecksilber- und später zu erwähnenden Natrium-Spuren mindestens sechs verschiedene Spectra in den drei Röhren hat.

Indem am großen Apparate die Beobachtungen sehr lange fortgesetzt wurden, ergab sich nicht nur die von Wüllner beobachtete Veränderung der Wasserstoffröhre, sondern auch eine nicht minder interessante Modification der Stickstoffröhre. Die modificirte Wasserstoffröhre ergab das von Wüllner *H* II benannte, von Bettendorff in der Festschrift zum Bonner-Jubiläum gezeichnete Spectrum. Indem der eine von uns sowohl dieses, als das Spectrum im engen Theile der noch nicht modificirten Stickstoffröhre zeichnete, ergab sich mit unwiderleglicher Evidenz, daß dieses Spectrum nicht von Stickstoffresten in der Wasserstoffröhre herrühren kann, daß also Wüllner gegen Dubrunfaut in dieser Beziehung unbedingt Recht hat.

Was die Modification der Stickstoffröhre betrifft, so nahm sie folgenden Verlauf. Während anfangs das negative Glimmlicht in scharfer Begrenzung und wenig ausgebreitet den negativen Poldraht umgab und der jenseits des dunklen Raumes befindliche Theil des betreffenden weiteren Röhrenstückes wenig hell war, wurde nach einiger Zeit das Glimmlicht größer und füllte den ganzen Raum um den negativen Poldraht bis zum Glase; zugleich war auch der jen-

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

seits des dunklen Raumes befindliche Theil des betreffenden Röhrenstückes heller geworden. Da trat eine weitere Veränderung der Röhre derart ein, daß das Glimmlicht nahezu verschwand, das Licht an der Übergangsstelle von der capillaren Röhre zum Stücke am negativen Pole sich schichtete und eine hellere Stelle zeigte, das Licht im engen Theile an Helligkeit abnahm und zugleich lavendelblau wurde, und endlich auch im Stücke am positiven Pole dunkle Schichten auftraten. Binnen einer halben Stunde war, nachdem einmal diese Erscheinungen sichtbar geworden waren, die Modification vollendet. War dies geschehen, so verschwanden die während des Überganges wahrnehmbaren Schichten wieder gänzlich. Dagegen trat nun eine wunderschöne und äußerst lebhafte Fluorescenz ein, und zwar nicht nur am negativen Pole, sondern wohl in dem am negativen Pole befindlichen Röhrenstücke, aber daselbst nun jenseits des dunklen Raumes, gegen den engen Theil der Röhre zu am lebhaftesten. Auch dort wo der positive Poldraht das Glas berührte, trat eine deutliche Fluorescenzwirkung hervor. Ja zuweilen war die Fluorescenz in allen Theilen der Röhre bis zum dunklen Raume deutlich sichtbar, und nur gerade am negativen Pole war Dunkelheit. Zugleich war am positiven Pole eine dem Glimmlicht im späteren Stadium ähnliche Lichtumfluthung eingetreten. In der capillaren Röhre bemerkte man ab und zu, namentlich während des Umwandlungsprocesses, hell leuchtende gelbe Punkte. Sie traten an dem Ende der Röhre auf, das dem negativen Pole näher liegt. Der Spectralanalyse unterworfen ergaben diese gelben Punkte ein Natriumspectrum von äußerster Lebhaftigkeit. Hervorzuheben ist noch, daß die lavendelblaue Färbung des engen Theils nicht plötzlich auftritt, sondern sie wird zuerst an der dem negativen Pole zunächst liegenden Stelle der Capillarröhre sichtbar und breitet sich von da immer mehr nach der Mitte aus. Eine Commutation beschleunigt in diesem Stadium die Umwandlung, und nach derselben ist sie binnen Kurzem vollständig vollbracht.

Wenn man eine modificirte Stickstoffröhre der Untersuchung mit dem kleinen Apparate und dem Vergleichsprisma unterwarf, so ergab sich folgende merkwürdige Thatsache: die drei Maxima, die man am negativen Pole der unmodificirten Stickstoffröhre findet, sind jetzt in allen Theilen der Röhre sichtbar. Am negativen und positiven Pol, namentlich am letzteren, sieht man beinahe nur die drei Maxima. In der Mitte ist ein reicheres Spectrum, aber mit Aus-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nahme einiger schwacher Nebenlinien stimmen dieses Spectrum und das am negativen Pol der unmodificirten Stickstoffröhre überein — um ganz deutlich zu sein: nicht blos auf die drei Maxima, sondern ferner noch auf zahlreiche andere sichtbare Linien bezieht sich diese Übereinstimmung und nur in wenigen schwachen Nebenlinien läßt sich eine Verschiedenheit bemerken. Es ist also in dieser Röhre das, was van der Willigen und Andere als das negative Spectrum der Luft betrachteten, durch alle Theile wahrnehmbar. Die Beobachtung gewinnt an Interesse, wenn wir uns erinnern, daß nun auch der positive Pol wie von Glimmlicht umfluthet ist, und daß die Fluorescenz des Glases jetzt keineswegs mehr am negativen Pole allein oder vorzüglich auftritt, sondern daß sie auch jenseits des dunklen Raumes und am positiven Pole bemerkbar ist, ja manchmal jenseits des dunklen Raumes viel stärker, als am negativen Pole, ja sogar bisweilen nur bis zum dunklen Raume, äußerst lebhaft, ohne sich über denselben hinaus zu erstrecken. In solcher Weise bekommt nach langem Gebrauch eine Stickstoffröhre ebenso wie eine Wasserstoffröhre ein neues Spectrum, was wir, wenn wir vom negativen Pol der unmodificirten Röhre nichts wüßten, als *N* II in analoger Art auffassen könnten, wie Wüllner das Spectrum in der durch langen Gebrauch modificirten Wasserstoffröhre als *H* II betrachtet.

Nun wissen wir aber, daß es das Spectrum des negativen Pols ist, das sich in der modificirten Röhre in allen Theilen findet. Ist vielleicht etwas Ähnliches auch bei der modificirten Wasserstoffröhre der Fall? Wir haben wohl nicht nöthig erst darauf hinzuweisen, welch merkwürdiger Zusammenhang sich in diesem Falle zwischen den Spectris am negativen Pole und den neuen Spectris im engen Theil durch langen Gebrauch modificirter Röhren ergäbe und wie dadurch *H* II Wüllner's in eine höchst beachtenswerthe Relation gebracht wäre. Nun die Beobachtung zeigt am negativen Pol einer Wasserstoffröhre ein grüngelbes Maximum, dem zwei schwache: eine grüne und grüngelbe Linie vorangehen und zwei schwache: eine blaugrüne und eine blaue folgen, die mit dem grünblauen und blauen Maximum des negativen Poles der Sauerstoffröhre übereinstimmen. Im engen Theil der modificirten Röhre ist die Natrium-Doppellinie am hellsten, gehört aber natürlich nicht zu *H* II. Was von *H* II im kleinen Apparat sichtbar ist, sind fünf Linien, die mit den am negativen Pol der Wasserstoffröhre bemerkbaren vollständig übereinstimmen, nur daß

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

das Maximum nicht so deutlich hervortritt. Überhaupt zeigen sich bei den eben besprochenen Spectris manche relative Helligkeitsunterschiede, auf die wir für diesmal noch nicht eingehen. Die Auslegung dieser Thatsachen ergibt sich von selbst und wird durch folgende merkwürdige Beobachtung noch evidenter.

Wir pumpten auf einer zweistiefligen Luftpumpe eine Röhre so lange aus, bis die Barometerprobe ihren niedersten Stand erreicht hatte und sich zeigte, man könne nicht weiter. Die abgeschmolzene Röhre zeigte im engen Theile eine Übereinanderlagerung des gewöhnlichen Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Spectrums; die Sauerstofflinien waren davon die relativ hellsten. Am negativen Pole der Röhre sah man auch, wie meist bei Luftröhren, drei Maxima, neben denen wenig mehr wahrzunehmen war; bei näherer Prüfung zeigte sich aber, daß diese drei Maxima nicht die gewöhnlichen waren, sondern mit den drei Wasserstofflinien, d. h. $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ stimmten.

Ein besonderes Interesse nehmen noch die Fluorescenz-Erscheinungen in Anspruch. Längst ist die Fluorescenzwirkung des elektrischen Funkens bemerkt worden, insbesondere findet man aber allgemein die Fluorescenzwirkung des Lichtes am negativen Pol hervorgehoben. Diese Sprechweise, die man noch in allen Büchern angewendet findet, gehört aber jedenfalls Anschauungen über das elektrische Licht an, welche mit den durch die Spectralanalyse rectificirten nicht mehr übereinstimmen. Durch die Spectralanalyse ist es höchst wahrscheinlich geworden, daß die Zusammensetzung des von einem glühenden Körper ausgesendeten Lichtes nicht von der Ursache des Glühzustandes, z. B. Verbrennungsproceß, elektrischer Strom etc., sondern nur von der materiellen Beschaffenheit des glühenden Körpers abhängt. Was ist Fluorescenz anderes als die Wirkung ultravioletter Lichtbestandtheile? Warum sollte also hier etwas anderes gelten? Dadurch, daß nun mit der Verbreitung des sichtbaren Spectrums des Lichtes am negativen Pole durch die ganze Röhre eine analoge Ausbreitung der Fluorescenzwirkung Hand in Hand geht, wird die richtige Auffassung der Fluorescenzwirkung in markanter Weise unterstützt. Eine interessante Beobachtung ist es auch, daß bei einer modificirten Stickstoffröhre die Fluorescenzwirkung unter gewissen Umständen durch Stromtheilung wie verstärkt erscheint. Man kann sich dieselbe kaum anders erklären, als

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

daß im letzteren Falle gerade der die Fluorescenzwirkung bedingende materielle Träger einen mindestens relativ größeren Antheil an der Strahlenemission erhält. Also auch diese Beobachtung ist nur mit der von uns vertretenen Ansicht von der Fluorescenzwirkung des elektrischen Lichtes einer plausiblen Deutung fähig. — Um es nochmals kurz und mit anderer Ausdrucksweise zu sagen: Es verhält sich mit den ultravioletten Strahlen, wie mit den sichtbaren, sie werden von den Stoffen, wenn dieselben glühen, emittirt, sind für dieselben charakteristisch, wie Spectrallinien, aber unabhängig von der Glühursache, sei dieselbe chemisch oder, wie in unserem Falle elektrisch. Daß sich dies durch unsere Untersuchung bestätigte, dürfte der Beachtung würdig sein.

Kehren wir jetzt nochmals auf die Frage der mehrfachen Spectra einfacher Stoffe zurück, so wie auf die Spectra positiven und negativen Lichtes. Die Verbreitung der Spectra des negativen Lichtes in modificirten Röhren so wie das Wasserstoff-Spectrum am negativen Pole unserer selbsterzeugten Röhre scheinen für den stofflichen Ursprung dieser Spectra zu sprechen. Sollte bei dem Zusammenhang der Spectra modificirter Röhren mit denen des negativen Lichtes nicht auch der stoffliche Ursprung dieser zweiten Spectra wahrscheinlich sein?

Die Thatsache, daß der negative Pol einer neuen Röhre schon dasselbe Spectrum besitzt, wie der enge Theil der lange gebrauchten, legen wir also dahin aus, daß ein bestimmtes Stoffgemenge, durch dieses Spectrum charakterisirt, am negativen Pole glüht. Jedenfalls glüht sodann dieses selbe Gemenge bei der modificirten Röhre auch im engen Theil, sei es, daß sich durch den langen Gebrauch dieses Stoffgemenge selbst immer mehr entwickelt z. B. aus dem Glase, oder sei es, daß es durch Verschwinden des Hauptstoffes, indem z. B. derselbe von den Elektroden absorbirt wird, zur überwiegenden Geltung in der ganzen Röhre kommt. In dem „Stoffgemenge“ dürften sich übrigens Stoffe in größerer Anzahl befinden. Die von uns bereits begonnene Reduction der einzelnen Linien auf einzelne Stoffe wird eine unserer nächsten Aufgaben bilden.